

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-147514

(43)Date of publication of application : 17.11.1980

(51)Int.Cl.

C08F291/02
C08F 2/02
// (C08F291/02
C08F220/14)

(21)Application number : 54-052972

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1979

(72)Inventor : KITAGAWA TAKAHIKO
HANAMURA TEIZOU
YUYAMA MASAHIRO
MORIYA MASAHIKO
SAKURAMOTO AKIRA
SUZUKI MIKIO

(54) CONTINUOUS PREPARATION OF RUBBER-MODIFIED METHYL METHACRYLATE SYRUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain syrup of high polymer content, excellent in storage stability and suitable for the production of a resin board by means of continuous casting, by the great-polymerization of methyl methacrylate with a rubberlike polymer in specified conditions.

CONSTITUTION: A solution in which 1W20pts.wt. of a rubberlike polymer is dissolved in 100pts.wt. of mixed ethylenically unsaturated monomers containing $\geq 60\text{wt}\%$ of methyl methacrylate, and a radical generator, are continuously supplied to a reaction zone, where they are mixed and continuously polymerized at such a temperature (e.g., $90\text{W}200^\circ\text{C}$) and retention time (e.g., $0.5\text{W}30\text{min}$) that the residual generator concentration is reduced to $1/2\text{W}1/1,000$ of that when they are supplied, to obtain a stably dispersed syrup in which the dispersed phase is composed of the solution of the monomer for the rubberlike polymer, and the continuous phase is composed of the solution of the monomer for the resinous polymer.

EFFECT: Suitably viscous syrup, of good workability, is obtained.

USE: A casting liquid for making resin boards by means of cell-cast process. An intermediate raw material for producing a impact-resisting resin by emulsion polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 62 - 13968

⑬ Int. Cl. 4
C 08 F 291/02
2/00
// (C 08 F 291/02
220:14)

識別記号
MR B
M A D

庁内整理番号
6681-4 J
7102-4 J

⑭ 公告 昭和62年(1987)3月30日

発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ゴム変性メチルメタクリレート系シロップの連続製造方法

⑯ 特 願 昭54-52972

⑰ 公 開 昭55-147514

⑱ 出 願 昭54(1979)4月27日

⑲ 昭55(1980)11月17日

⑳ 発 明 者	北 川	孝 彦	新居浜市宇高126番3号
㉑ 発 明 者	花 村	禎 三	新居浜市星越町7番3号
㉒ 発 明 者	湯 山	正 宏	新居浜市一宮町2丁目6番513号
㉓ 発 明 者	森 谷	雅 彦	新居浜市前田町11番3号
㉔ 発 明 者	桜 本	朗	新居浜市一宮町2丁目6番343号
㉕ 発 明 者	鈴 木	幹 夫	新居浜市一宮町2丁目2番126号
㉖ 出 願 人	住友化学工業株式会社		大阪市東区北浜5丁目15番地
㉗ 代 理 人	弁理士 木村 勝哉		外1名
審 査 官	柿 沢 紀 世 雄		

1

2

⑰ 特許請求の範囲

1 メチルメタクリレート60~100重量%とこれと共重合可能なエチレン性不飽和単量体0~40重量%からなる単量体100重量部に対してゴム状重合体1~20重量部を溶解してなる原料液とラジカル重合開始剤とを実質的に完全混合が達成される第一の反応区域に連続的に供給し、該反応区域における残留開始剤濃度が供給開始剤濃度の1/2~1/1000倍量となるよう該反応区域の温度および滞留時間の条件を維持して、該ゴム状重合体が粒子化する定常転化率で連続的に重合せしめ、次いで得られる反応混合物を実質的に押し出し流れが達成されその容積が第1の反応区域の容積の0~1倍である第二の反応区域を通過させて残留開始剤濃度を減少せしめて、ゴム状重合体の単量体溶液相が分散相を、樹脂状重合体の単量体溶液相が連続相を安定に形成してなるシロップを得ることを特徴とするゴム変性メチルメタクリレート系シロップの連続製造方法。

2 ラジカル重合開始剤が、半減期が5秒以下となる温度が180℃以下であるラジカル重合開始剤の1種または2種以上である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 シロップ中の重合転化率が5~40重量%であり、かつ、25℃における粘度が0.5~500ポイズである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

4 シロップ中の残留開始剤濃度が1ppm以下である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

5 シロップ中の分散相の平均粒径が0.1~20μである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は耐衝撃性の優れたメチルメタクリレート系樹脂板または成形材料の製造に適するゴム変性メチルメタクリレート系シロップの製造方法に関する。

更に詳しくは、本発明はメチルメタクリレート系単量体にゴム状重合体を溶解してなる原料液とラジカル重合開始剤とを規定された反応条件下に保持して連続的に重合させて、ゴム状重合体が粒子状に安定に分散し、かつ、貯蔵安定性が良好で作業性の良い適度な粘度を保有すると同時に重合時間が短縮できる重合体含有率の高いシロップを操作的に安定に製造する連続塊状重合方法に関する。

本発明の方法により製造される予備重合体シロップは樹脂板やガラス繊維強化樹脂板の製造にお

3

ける注入液として、成形材料を懸濁重合法あるいは未反応単量体を揮発除去する方法によつて製造する中間原料として、重合性接着剤または塗料の主成分として、あるいは樹脂コンクリート組成物等重合体含有組成物の原料として等種々の用途に用いられるが、特に耐衝撃性メチルメタクリレート系樹脂板の連続製板方法およびセルキャスト法による製造における注入液として、および耐衝撃性メチルメタクリレート系樹脂成形材料の懸濁重合法による製造における中間原料として使用するのに適している。

メチルメタクリレート系重合体に耐衝撃性を付与するためにポリブタジエン、ブタジエン/メチルメタクリレート共重合体、ゴム状ポリアルキルアクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体などのゴム状重合体を配合するブレンド法（特公昭39-11069、43-17806、43-17808号公報）、あるいはこれらのゴム状重合体の存在下にメチルメタクリレート系単量体を乳化重合しグラフト共重合体として用いる改良方法であるグラフト法もしくはグラフト/ブレンド法（特公昭40-13266、45-26111、47-9740号公報）などが知られている。しかしながらこれらの方法では、ジェン系のゴム状重合体を用いた場合には耐候性が悪く、経時とともに耐衝撃性が著しく低下したり着色を生じ易い欠点があり、また飽和系のゴム状重合体を用いた場合には十分な耐衝撃性が得られ難いのみならず、耐候性も必ずしも十分でなく耐衝撃性が低下したり白化を生じ易いなどの欠点があり、満足すべきものが得られていないのが現状である。

一方、ゴム状重合体で耐衝撃性を付与された熱可塑性樹脂としてABS樹脂、HIPS樹脂が広く知られており、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、あるいはこれらの組み合わせなどの種々の方法で製造されている。これらの製造方法の中でも塊状重合法が工程が簡略であること、乳化剤などの不純物の最終製品中への混入が少ないことなどの利点を有するが、その中でも品質の均一化、生産性の向上などの面で工業的規模で製造する場合に有利な連続塊状重合方法については数多くの提案がなされている。これらの耐衝撃性樹脂はゴム状重合体を単量体に溶解して重合する方法、すなわちゴム状重合体にスチレン、アクリロニトリルなどの単量体をグラフトして製造されるが、一般にゴムで

4

補強して耐衝撃性を得るためには樹脂状重合体中にゴム状重合体が粒状分散することが必要であり、これらの樹脂の塊状重合においては均一なゴム状重合体の単量体溶液が重合の進行に伴なつて相分離し、かつ、ある重合転化率を超えると相転換を起すことによつて粒状分散体となることが知られている。この分散ゴム状重合体粒子の形状や粒子の大きさが製品樹脂の耐衝撃性、加工性、光沢などの物性に影響を及ぼすので、プロセスを多段化したり、攪拌の剪断応力を変化させたり、相転換のさせ方を変えるなど分散粒子の状態を調節する方法に多くの提案が見られる（特公昭47-48515、49-7343、49-38110、52-29793号公報）。また、塊状重合の欠点である高粘度液取扱の困難さを軽減するため相転換後の反応液を水性懸濁系に移して重合を完結する方法（特公昭37-6977、52-29353号公報）も知られている。また最近、スチレン/ブタジエンゴムを溶解したスチレン/メチルメタクリレート単量体混合物の塊状重合においても同様に相分離と相転換の現象が起ることが報告されている（ジャーナル オブ ポリマー サイエンス 第16巻第337~342ページ 1978年発行）。

上述のように、これらの方法を利用してメチルメタクリレートを主成分とするいわゆるメチルメタクリレート系樹脂に耐衝撃性を付与する試みは、容易に想致せられるところであるにもかかわらず、現実にはメチルメタクリレート系単量体の塊状重合の特性に基づく特有の困難さもあり成功が伝えられていない。

相転換の起る時点は、主として樹脂状重合体の単量体溶液相とゴム状重合体の単量体溶液相との容積比によつて支配され、一般にゴム状重合体含量が多いと相転換は高い重合率で起り、ゴム状重合体の含量が少ないと相転換は低い重合率が起る。すなわち、原料液組成によつて相転換が起る重合率はほぼ決まってしまうので、十分な耐衝撃性を得るために原料液中のゴム状重合体含量を高めると、高い重合転化率で重合を行ふ必要がある。

一方、メチルメタクリレート系樹脂板の製造方法は2枚の強化ガラスを用いる従来のセルキャスト法に代つて、上下に位置した2つのエンドレスベルトの間で重合する連続キャスト法が開発され

工業化されているが、連続キャスト法は設備費が高く、短時間で重合する生産能率の高い重合技術が要求される。一般に重合時間を短くするには注入液として用いられるシロップの重合率を高める方法が用いられるが、このとき重合時に樹脂板が発泡したり、樹脂板を加工のために加熱したとき発泡したり、加工温度幅が狭くなったり、また耐溶剤性が悪くなるなどの欠点が現れてくる。従つてこれらの品質低下を生じることなく重合転化率をできるだけ高めることが望ましい。また、一般に一定温度条件下におけるシロップの粘度は重合体含有率と重合体の重量平均重合度によつて決定され、そのいずれが高くなつても粘度は高くなる関係にある。従つて注入等の作業性から限られた粘度の上限以下の範囲内で重合体含有率をできるだけ高めるためには重量平均重合度は低くほど好ましいが、上述の品質低下はシロップ中の低重合度重合体の存在も一因であり、その量はほぼ数平均重合度により決定されるから、数平均重合度は高いほど好ましい。すなわち重量平均重合度と数平均重合度の比で表わされる重合度分布の多分散度が小さいほど好ましいと言える。例えば重合体含有率25重量%、数平均重合度600のシロップの粘度は、多分散度が2.0で5ポイズ、2.5で10ポイズ、3.0で20ポイズと著しく変化する。ゴム状重合体を含有するシロップは異相系となるが、粘度は主として連続相である樹脂状重合体の単量体溶液相の粘度により決定されるので、結局は樹脂状重合体の重合度分布の多分散度が小さいほど好ましいことになる。

また、シロップ中の残留開始剤濃度が高いとシロップ製造時の冷却中やシロップの貯蔵中にさらに重合が進行してシロップ中の重合体含有率および粘度が上昇して一定品質のものが得られ難い欠点を有する。またこのような重合の進行が実質的に認められない程度の微量の残留開始剤も貯蔵中のシロップの劣質の原因となり、このようなシロップを用いて得られた樹脂板や成形材料中の残留単量体含有率を増加させたり、樹脂板の加熱成形時や成形材料の成形加工時に発泡し易くなるなど品質低下の原因にもなるので、残留開始剤濃度はできるだけ小さくする必要がある。

ところで、メチルメタクリレートを塊状重合する場合にはゲル効果あるいはトロムスドルフ効果

と呼ばれる重合速度の加速現象がスチレン、酢酸ビニルなどの場合に比べてはるかに顕著であることが知られている。従つてメチルメタクリレート系単量体を予備重合して高重合率のシロップを得ることは極めて困難な問題ではあるが、従来より種々の工夫が提案されており、単に高重合率のシロップを得るという観点からは成功を収めている。すなわち特公昭38-4794号公報は実質的に押し出し流れが達成される攪拌槽を用いて開始剤の半減期に対して十分に高い反応温度でいわゆるデッドエンド重合を行ない20~60%のシロップを製造する方法を開示し、また特公昭47-35307号公報は2個以上の実質的に完全混合が達成される攪拌槽を用いて連続重合して比較的低粘度で15~50重量%の注型用シロップを製造する方法を開示している。

しかしながら、両者ともゴム状重合体を含有する異相系の反応について何ら言及していないのは論外として、ゴム状重合体を含有する系に前者の方法を適用した場合には回分式重合操作の場合と同様にある重合転化率で連続相と分散相とが相転換する経過をとるため分散ゴム状重合体の形状や流径のコントロールが難しくまた前述の重合度分布の多分散度も大きい欠点を有しており、一方同系に後者の方法を適用した場合には分散粒子のコントロールには問題は少ないが、多量の低分子量重合体で樹脂状重合体を構成する主旨からはこのシロップを用いて得られる樹脂板や成形材料の品質低下は免れずいずれも満足すべき方法とは言い難い。

本発明者らは耐衝撃性の優れたメチルメタクリレート系樹脂板または成形材料の製造に適するメチルメタクリレート系シロップの製造方法について鋭意検討した結果、メチルメタクリレート系単量体にゴム状重合体を溶解してなる原料液とラジカル重合開始剤とを規定された反応条件下に保持して連続的に重合させることにより、ゴム状重合体粒子が安定に分散し、かつ、作業性の良い適度な粘度を保有すると同時に重合体含有率の高いシロップを操作的に安定に製造し得ることを見出し、更に得られたシロップにラジカル重合開始剤を添加して連続キャスト法、セルキャスト法または懸濁重合法によつて重合を完結させることによつて、本来メタクリル樹脂の有する品質を低下さ

せることなく、重合時間を短縮し、かつ、耐衝撃性を付与し得ることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明はメチルメタクリレート60～100重量%、好ましくは80～100重量%と、これと共重合可能なエチレン性不飽和単量体0～40重量%、好ましくは0～20重量%からなる単量体100重量部に対してゴム状重合体1～20重量部、好ましくは1～10重量部を溶解してなる原料液とラジカル重合剤とを実質的に完全混合が達成される第一の反応区域に連続的に供給し、該反応区域における滞留開始剤濃度が供給開始剤濃度の1/2～1/1000の量、好ましくは1/10～1/500倍量となるよう該反応区域の温度および滞留時間の条件を維持して、該ゴム状重合体が粒子化する定常転化率で連続的に重合せしめ、好ましくは該粒子の平均粒径を0.1～20 μ とし、次いで得られる反応混合物を実質的に押し出し流れが達成されその容積が第一の反応区域の0～1倍、好ましくは0.02～0.5倍である第二の反応区域を通過させて粒子の分散状態を維持しつつ残留開始剤濃度を、好ましくは1ppm以下に減少せしめて、ゴム状重合体の単量体溶液相が分散相を、樹脂状重合体の単量体溶液相が連続相を安定に形成し、該分散相の平均粒径が0.1～20 μ 、好ましくは0.2～10 μ であり、かつ、重合転化率が5～40重量%、好ましくは10～30重量%であり、かつ、25℃における粘度が0.5～500ポイズ、好ましくは1～100ポイズであるシロップを得ることを特徴とするゴム変性メチルメタクリレート系シロップの連続製造方法である。

次に本発明について詳細に説明する。

本発明の方法におけるシロップの製造に用いられる単量体としてはメチルメタクリレートを主成分とする単量体が特に好ましく、メチルメタクリレートが単独で用いられるか、あるいはメチルメタクリレートと共重合可能なエチレン性不飽和単量体を単量体の全量に対して40重量%以下、好ましくは20重量%以下の範囲内において含有するメチルメタクリレート系単量体混合物が用いられる。

エチレン性不飽和単量体としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリルアクリレー

ト、エチレングリコールジアクリレートなどのアルキルアクリレート類、エチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのアルキルメタクリレート類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド類、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類、スチレン、 α -メチルスチレン、核置換アルキルスチレン、核置換クロルスチレンなどのビニル芳香族化合物および塩化ビニルなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上が用いられる。これらのエチレン性不飽和化合物はメチルメタクリレート系樹脂としての特徴を損なわない範囲内で成形性、耐熱性、耐溶剤性その他の種々の品質を改良するため、あるいはゴム状重合体の添加により損われる透明性を回復するために通常この範囲内の量が用いられる。

ゴム状重合体としてはポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプレンなどの単独重合体、ブタジエン/スチレン、ブタジエン/アクリロニトリル、ブタジエン/メチルメタクリレート、ブタジエン/アルキルアクリレートなどのジエン系共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アルキルアクリレート（アルキル基の炭素数1～8個）共重合体、ゴム状ポリアルキルアクリレートまたはその共重合体、ポリウレタン、塩素化ポリエチレンおよびEPDMなどを挙げることであり、これらの1種または2種以上が用いられる。飽和系ゴムはもとよりジエン系ゴムの場合にも優れた耐候性が得られ高い衝撃値保持率を示すことは意外な発見であつた。ゴム状重合体の単量体溶液は通常ゴム状重合体を単量体に溶解して調製されるが、単量体が一部予備重合されたシロップでも良く、懸濁重合に用いる場合のように場合によりラテックスからゴム状重合体を単量体で抽出しても良い。ゴム状重合体の添加量は単量体100重量部に対して1～20重量部、好ましくは2～10重量部に選ばれる。この範囲より少ないときは耐衝撃性を付与する効果が小さく、この範囲より多いときはメチルメタクリレート系樹脂の熱的性質、耐候性などが損なわれて好ましくない。

ラジカル重合開始剤としては、90～200℃、好

ましくは110~180°Cにおいて比較的急速にラジカルを発生するものが用いられ、半減期が5秒以下となる温度が180°C以下、好ましくは140°C以下であるラジカル重合開始剤が適し、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、カプリルパーオキシド、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシジカーボネート、セカンダリーブチルパーオキシジカーボネート、ノルマルブチルパーオキシジカーボネート、2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジノルマルブトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどの過酸化物を挙げることができ、これらの1種または2種以上が用いられる。アゾ化合物のように一般にグラフト化能が乏しいと言われている開始剤の場合にも過酸化物系の開始剤の場合と同様にゴム状重合体の安定な分散状態が得られ、製品樹脂に優れた耐衝撃性を付与し得ることは意外な発見であつた。これらの開始剤のうち、特に半減期が5秒以下となる温度が140°C以下であるラジカル重合開始剤を用いた場合には反応温度が90~160°C、好ましくは110~160°Cの低温側で操作的に安定に実施できるので、単量体の予熱およびシロップの冷却の負荷が軽減され、圧力条件も緩和されるほか、得られるシロップ中の二量体などの副生物の生成や着色なども抑制されるので好ましい。重合開始剤の量はメチルメタクリレート系単量体100重量部に対して通常0.001~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部であり、高い重合転化率またはグラフト化率を所望

のときは反応混合物中の供給開始剤濃度は高く、また高い数平均重合度あるいは粘度を所望のときには供給開始剤濃度は低く調節されるが、更にまた供給開始剤濃度は分散ゴム状重合体の粒子径にも影響を及ぼすので所望の平均粒子径をも考慮して調節される。

本発明の方法によるシロップの製造においては、連鎖移動剤を用いなくとも、反応温度、供給開始剤濃度および反応混合物の平均滞留時間を相互に調節することによりシロップの重合率、粘度またはゴム状重合体の分散状態を所望の範囲内に容易に調節できる利点を有するから、連鎖移動剤は通常用いられないが、得られるシロップまたは樹脂製品の品質を低下させない範囲内において用いても良い。

メチルメタクリレート系単量体にゴム状重合体とラジカル重合開始剤とは実質的に完全混合が達成される第一の反応区域に連続的に供給される。該反応区域は完全混合条件下に維持されるから生成する樹脂状重合体の重合度分布は極めて狭くすることができ、従つて連続相中に溶存するゴム状重合体を含む全重合体の重合度分布の多分散度は3以下、好ましくは2.5以下にすることができる。該反応区域における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の1/2~1/1000倍量、好ましくは1/10~1/500倍量となるよう該反応区域の反応温度と平均滞留時間の条件が維持される。この範囲より大きいときは該反応区域は熱的に操作不安定になり易く、安定な定常操作を行なうためには該反応区域において生成する重合体の量を極めて低く抑える必要があるので、耐衝撃性を付与するに十分な量のゴム状重合体含量の原料液を十分に相転換させることができなくなつて不利であり、一方、この範囲より小さいときは該反応区域において供給開始剤が反応混合物に十分混合されないうちに不均一状態のまま分解してしまい実質的に完全混合を達成することが不可能となつて生成する樹脂状重合体が既にそれ自体で広い重合度分布を持つ結果となつて連続相中の全重合体の重合度分布も広くなり得られるシロップが重合転化率の割に高粘度となり好ましくない。

本発明の方法においては該反応区域の温度は特に限定されるものではないが、残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合が前記の範囲内にな

11

るよう開始剤の分解温度に応じて調節され通常90~200℃、好ましくは110~180℃である。この範囲より低温のときは該反応区域が濃度的に不安定になり易く、また、グラフト化が十分に進行しないため得られるシロップ中のゴム状重合体粒子の分散安定性が乏しく、製品樹脂中の分散粒子が経時により剥離して白化するなどの欠点が現われてくる。他方、この範囲より高温のときは二量体などの副生物の生成が顕著になつたり、使用するゴム状重合体の種類によつては着色や分解が起つて得られるシロップまたは樹脂製品の品質を低下させる結果となり得策でない。該反応区域における反応混合物の平均滞留時間は供給開始剤濃度の場合と同様に、所望の最終シロップ中の重合転化率、粘度および分散粒子径に応じて調節されるが、通常0.5~30分、好ましくは1~15分である。この範囲より短い時は混合時間を平均滞留時間に比して十分に短かくとることが不可能となり、実質的に完全混合が達成されない結果となり、他方、この範囲より長いときは、重合転化率を所望の値に収めるためには供給開始剤濃度を著しく減ずる必要があるため粘度が望外に高くなつたり、これを回避するため連鎖移動剤を併用すると製品を着色させたり、十分な耐衝撃性を付与し難いなどの好ましくない影響を与える結果となりいずれも好ましくない。

該反応区域における単量体の重合転化率は5~40重量%、好ましくは10~30重量%に選ばれる。この範囲より低いときは既述の如く耐衝撃性を付与するに十分な量のゴム状重合体含量の原料液を十分に相転換させ難く、一方、この範囲より高いときは、常温における粘度が高すぎてシロップとして取扱いが困難となるのみならず、 Trommsdorff 効果のために濃度的に不安定となつて安定な定常操作が不可能となつて事実上実施できない。25℃における好適なシロップ粘度は0.5~500ポイズ、好ましくは1~100ポイズであり、この範囲より低いときはガラスセルまたは移動バンド間への注入に際し液もれの原因となり、またこの範囲より高いときは注入が困難となるほか、得られる樹脂板に気泡が混入したり、懸濁重合に用いた場合には真球ビーズとなり難く、水相成分を包含したりする結果となりいずれも好ましくない。

更にまた該重合転化率は、添加されたゴム状重

12

合体が粒子化しゴム状重合体の単量体溶液相が分散相を、樹脂状重合体の単量体溶液相が連続相を安定に形成するに十分な範囲でなければならず、通常ゴム状重合体含量と等重量以上、好ましくは2~10倍重量の樹脂状重合体含量となる重合転化率に調節される。

ゴム状重合体粒子の平均粒径は0.1~20μ、好ましくは0.2~10μとなるよう、ゴム状重合体の種類に応じて開始剤の種類、量、反応温度および平均滞留時間が前述の残留開始剤濃度、重合転化率および粘度の条件下に相互に調節される。本発明の連続塊状重合方法においては衝撃値は一般に平均粒径が上記の範囲内にあるとき高く、通常極大値が観測される。この範囲より小さいときは十分な耐衝撃性付与効果が得られず、この範囲より大きいときは得られる樹脂板、成形体などの抗張力が低下したり衝撃白化が著しくなるなど欠点が目立つてくる。

シロップの連続相中の樹脂状重合体の数平均重合度は300~6000、好ましくは400~2000に選ばれる。この範囲より小さいときはメチルメタクリレート系樹脂本来の機械的性質などが得られ難く、また大きいときは重合転化率に対して過度に高粘度となり好ましくない。

該反応区域の温度の制御は供給される原料液の予熱温度を変化させることにより好適に実施せられるが、好ましくは該反応区域の外部にジャケットを設け熱媒体を循環させる方法が併用される。供給される原料液の予熱は実質的に滞留部分を有せず、予熱温度の調節が可能な方法であればいかなる方法を用いても良いが、例えば蛇管式熱交換器が好適に用いられる。重合開始剤は原料液に予め混合して予熱されても良いが、ゴム状重合体の単量体溶液である原料液のみを予熱し、重合開始剤の単量体溶液は冷却して供給されるのが好ましい。供給原料液または開始剤溶液にはまた、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、可塑剤、離型剤その他最終製品の製造に用いられる添加剤の1種または2種以上が場合により予め添加されても良い。

該反応区域の攪拌は供給されるゴム状重合体の単量体溶液と重合開始剤とを反応混合物中に速やかに混合して、温度が実質的に均一になるとともに、実質的に相分離平衡が達成され、かつ、ゴム

13

状重合体相の分散粒子径が実質的に平衡値に達する必要があるが、実質的に完全混合が達成される方法であればいかなる反応装置および攪拌方法を用いても良く、攪拌レイノルズ数が2000以上、好ましくは5000以上となる攪拌方法が用いられ、例えばダブルヘリカルリボン翼、ドラフト付スクリーユ翼あるいはMIG型と呼ばれる攪拌翼を備えた槽型反応器が好適に用いられる。軸方向の位置の入れ替え特性の劣るアンカー翼、パドル翼、タービン翼などは本発明の目的には好ましくない。

以上詳述した実質的に完全混合が達成される反応区域は通常1個使用されるが、操作安定性を更に高めて高重合率化をはかる目的で、場合によっては2〜3個を直列に配置することもできる。このとき2番目以降の反応区域には通常重合開始剤が追加供給されるが、追加供給されないこともできる。該区域では残留開始剤濃度に対する前記の条件が維持され、ゴム粒子の分散状態を維持し、重合転化率を高めることができる。

次に第二の反応区域について述べる。上述の第一の反応区域を出た反応混合物は常法によりそのまま冷却してシロップとして取り出し、樹脂板、成形材料などの製造に供することもできるが、シロップ中の残留開始剤濃度を更に減少させる目的で、実質的に押し出し流れの達成される第二の反応区域を該前の反応区域と直列に設置することがより好ましい。反応混合物が該反応区域を通過し、更に少量の重合体が生成する間に残留開始剤濃度が著しく減ぜられる。最終シロップ中の残留開始剤濃度は通常1ppm以下、好ましくは0.1ppm以下の実質的に無視できる量であるから、冷却過程での重合転化率、粘度の上昇は無視し得る程度であり一定品質のものが得られ易い利点を有し、また貯蔵中においてもシロップの変質により得られる樹脂板などの残存単量体含有率が増加したり、樹脂板の加熱成形時に発泡し易くなるなどの品質低下も認められないなど優れた貯蔵安定性を有している。

該反応区域の温度は残留開始剤が十分急速に分解する温度であれば良く、通常半減期が20秒以下となる温度、好ましくは5秒以下となる温度が選ばれ、該前の反応区域と同等もしくはこれより低い温度に維持される。該反応区域における反応混合物の平均滞留時間は該前の反応区域におけ

14

る平均滞留時間の0〜1倍、好ましくは0.02〜0.5倍が選ばれる。該前の反応区域における残留開始剤濃度の絶対値が十分に小さい場合にはこの範囲の短かい側で実施するが該反応区域を全く設置しないこともできる。またこの範囲より長い側では粘度が望外に上昇したり、副反応が起り易くなるなど好ましくない。

該反応区域は実質的に押し出し流れが達成される方法であればいかなる反応装置および攪拌方法を用いても良く、例えばセルフワイピング型攪拌を備えた管型反応器が好適に用いられるが、攪拌を全く行わず次の工程例えば冷却工程への配管を利用することもできる。

第一の反応区域および第二の反応区域のいずれにおいても反応混合物の蒸気圧は通常大気圧より高いので、両反応区域における滞留時間および温度の制御を容易にし、従つて最終シロップ中の重合体含有率、粘度および残留開始剤濃度などの品質を実質的に一定に維持するためには、反応混合物が実質的に液相を維持するよう蒸気圧より高い圧力を加えることが望ましく通常1〜20気圧、好ましくは2〜10気圧に加圧される。

次に得られたシロップを用いて耐衝撃性を付与した樹脂板、ガラス繊維強化樹脂板および成形材料を製造する方法について説明する。

連続製板法により耐衝撃性を付与したメチルメタクリレート系樹脂板を製造するには、前記の方法により得られたシロップに重合開始剤を溶解させ重合性液体組成物とし、両移動バンド間の空間に連続的に供給して熱水重合区域と熱処理区域とを両移動バンドとともに通過させて重合を行なうが、このとき用いられる重合開始剤としては前記のシロップの製造に用いられるアゾ化合物、過酸化化物などが同様に用いられる。これらの開始剤は2種以上併用しても良く、またシロップの製造に用いられる開始剤と同一でも良く、異なつていても良い。開始剤の添加量は通常0.005〜5重量%、好ましくは0.03〜2重量%である。熱水重合区域の温度は板状重合物の板厚、重合開始剤の種類および量によつて適正条件が決まるが一般に60〜90℃が好ましい。熱処理区域の温度も板状重合物の板厚、重合開始剤の種類および量によつて適正条件が決まるが一般に110〜150℃が好ましい。

製造装置は一般にダブルベルトコンベヤとして

15

知られている装置であり、例えば特公昭51-29916号公報に示されているように、上下位置関係にある二つの連続した移動バンドを同一方向へ、同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少くとも1個の連続したガasketを両移動バンドに接触した状態で走行させて移動バンド間をシールし、前記重合性液状組成物を該空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する熱水重合区域および熱処理区域を通過走行させ、該移動バンド間他端より板状重合物を連続的に取出して製造するための装置である。そして前記ガasketと前記両移動バンド間の間隔を板状重合物の目的とする厚みに応じて所定の距離に設定維持するための機構および前記重合性液状組成物の重合による容積変化に追従する機構を備えている装置である。前記重合性液状組成物は重合中における樹脂板の発泡を防ぐ目的で、その中に含まれている溶存空気を除去するため注入に先立ち減圧下で脱気される。該組成物は前記熱水重合区域を前記移動バンドとともに通過走行する間に重合し、20 一般に重合転化率80~95重量%に達し、残りは熱処理区域で重合させられる。重合中における樹脂板の発泡が無く、機械的物性が良好で、かつ、加熱成形時に発泡するなどの欠点を有しない品質のすぐれた樹脂板を得るに要する製板時間は、重合開始剤の種類、重合温度、板厚などによつて異なるが、本発明の方法によれば通常4~120分、好ましくは5~60分であり、特に公称板厚が2mmまたは3mmのように薄い場合にはこの範囲内の短時間である5~30分で耐衝撃性を付与し、かつ、他の品質もすぐれた樹脂板を製造することができる。

次に、セルキャスト法により耐衝撃性を付与するメチルメタクリレート系樹脂板を製造するには、従来より公知の方法がそのまま適用できる。35 すなわち、二枚の強化ガラス板間に、それらの周辺に沿つて軟質ポリ塩化ビニル組成物からなる可撓性のガasketを締付金具によつてはさんで組み立てたセル中に、重合性液状組成物を注入した後、該セルを所定の温度に保つた水浴または空気浴40 中に入れて重合固化せしめ、次いで空気浴中で熱処理して重合を完結せしめた後冷却して板状重合物を取り出す方法により代表されるセルキャスト法において、前記の方法により得られたシロツ

16

プに重合開始剤を溶解させて得た重合性液状組成物を注入液として用いることにより、美麗な外観を有するとともに耐衝撃性を付与し、かつ、他の品質もすぐれた樹脂板を製造することができる。5 重合開始剤の種類、量および重合温度は前記連続製板方法の項に述べた範囲内が好ましく、重合温度はこの範囲内の長時間側もしくは更に長時間側が好ましい。

前記の方法により得られるシロツプを用いるガラス繊維強化樹脂板の製造もまた既知の方法および装置がそのまま適用できる。すなわち、該シロツプに重合開始剤を溶解してなる重合性液状組成物をガラス繊維に含浸または混合した後、該組成物を加熱して重合硬化せしめ、引続いて熱処理して重合を完結せしめる方法であり、加熱硬化の際15 所望の形状になるようなガラス、セロファン、フィルム、ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、アルミニウム、鉄、ステンレスなどの鋳型内、あるいは連続的に移動するステンレスなどのベルト間、あるいは前記フィルム間などにより任意の形状、例えば平板、波板などに成形することもでき、また熱成形などの後加工も可能である。重合開始剤は前記連続製板方法の項25 に述べた種類と量のものが好ましいが、これらのうち過酸化物については、これを一成分として含むレドックス開始剤系を使用することもできる。またガラス繊維強化樹脂板の耐溶剤性などの性質を改良する目的のために、多官能性不飽和単量体例えばエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレートなどを架橋剤として添加することが好ましい。重合温度、重合時間は前記連続製板方法またはセルキャスト法に準じて選35 ばれる。ガラス繊維としては従来公知のものが使用でき、形状はロービング、サーフェシングマツト、チョツブドストランド、チョツブドストランドマツト、朱子織、格子織、平織、目抜平織、綾織、ネットなどいずれの形状でも使用に適し、材質もEガラス繊維、Cガラス繊維などいずれの種類でも可能であり、重合性液状組成物との使用割合も従来と変わるところはなく、通常製造される40 ガラス繊維強化樹脂板の重量に対して、10~40重

17

量%が好ましい。

以上述べた連続製板方法、セルキャスト法およびガラス繊維強化樹脂板の製造方法のいずれにおいても重合性液状組成物には熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、可塑剤、離型剤および各種の充填剤などの添加剤の1種または2種以上が添加されても良い。

次に、懸濁重合法により耐衝撃性を付与したメチルメタクリレート系樹脂成形材料を製造するには、やはり公知の方法がそのまま利用できる。すなわち、重合性液状組成物を懸濁安定剤の存在下に水性媒体中に攪拌下に分散させ加熱して重合固化せしめ、次いで熱処理して重合を完結せしめた後冷却、洗滌、乾燥し、必要によりペレット化または粉末化して実用に供する懸濁重合法において、前記の方法により得られたシロップに重合開始剤を溶解して得た重合性液状組成物を用いることにより、耐衝撃性を付与し、かつ、他の品質もすぐれた樹脂成形品を製造するに適する成形材料を製造することができる。該重合性液状組成物には得られる成形材料の分子量を調節し、また成形加工性を改良する目的で通常0.01~1重量%の連鎖移動剤が添加される。使用される連鎖移動剤としてはノルマルブチルメルカプタン、ターシャリーブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリコール酸およびそのアルキルエステルなどのメルカプタン類を挙げることができる。また前記シロップ製造にあたり用いることのできたメチルメタクリレートと共重合可能なエチレン性不飽和単量体の1種または2種以上がこの段階で添加されても良く、特に好ましい単量体としてメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート類を挙げることができる。本法に用いる懸濁安定剤としては特に制限はないが、例えばポリビニルアルコール、アルキルセルローズ、ヒドロキシアルキルセルローズ、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、リン酸カルシウムなどを挙げることができる。また本法における重合開始剤の種類および量、重合温度および重合時間はいずれも特に制限されるものではないが、前記連続製板方法ないしセルキャスト法の項で述べた範囲内であることが好ましい。本法により製造される成形材料には熱安定剤、酸

18

化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、可塑剤、離型剤および滑剤などの添加剤の1種または2種以上が添加されても良く、これらはペレット化または成形時に添加することもできるが、前記重合性液状組成物に共存させることもできる。

更にまた、本発明の方法により得られるシロップから耐衝撃性を付与した成形材料を製造する別の方法として、該シロップを加圧下に加熱したのちスリットを通して常圧または減圧条件下にフラッシュさせて未反応単量体成分を脱揮したのち、ペレット化または粉末化する方法を適用しても良い。

本発明の方法により製造されるゴム変性メチルメタクリレート系シロップの用途は上記に限定されるものではなく、重合性接着剤または塗料の主剤成分として、あるいは樹脂コンクリート組成成分などポリマー含有組成物の原料としてなど予備重合体シロップが用いられる用途一般に広く用いることができる。

つぎに本発明を実施例によつて具体的に説明するが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。なお実施例中の%は重量%であり部は重量部である。また実施例中におけるシロップの粘度はB型粘度計を用いて25℃で測定し、重合転化率はガスクロマトグラフィーにより測定した。樹脂板の重合発泡は得られた樹脂板を肉眼観察によつて泡の有無を判定し、加熱発泡は得られた樹脂板を循環式熱風炉に入れて180℃で30分間加熱したのち肉眼観察によつて泡の有無を判定した。

また還元粘度は樹脂板の0.1g/dlクロロホルム溶液あるいは成形材料の1g/dlクロロホルム溶液を25℃で測定し、残留単量体含有量は得られた樹脂板または成形材料を塩化メチレンに溶解してガスクロマトグラフィーによつて測定した。

ビーズ状成形材料は下記の物性測定に先立ち210℃に加熱し、圧縮成形して樹脂板として試験に供した。樹脂の熱変形温度はASTM D-648の準拠して測定し、衝撃強度はASTM D-256に準拠したアイゾット衝撃値(ノッチ付)を測定し、また耐候性はASTM D-1499に準拠したサンシャインウエザメーターによる加速曝露試験によつて測定した。

実施例 1

前段にダブルヘリカルリボン翼を設置した攪拌

槽型反応器、後段に撹拌軸を有し該撹拌軸上に軸と垂直方向に設置したピンが管壁に垂直に軸に向つて設置した固定ピンと互いに拭い合うように配置してなる管型反応器を配列してなる二段式連続反応装置を使用した。撹拌速度は共に800rpmであり、槽型反応器と管型反応器の容積比は1:0.1であつた。ポリブタジエンゴム（旭化成工業製 ジェン®NF-35A）5部をメチルメタクリレート単量体90部に溶解してなる原料液をジャケット付きの単管を通して約90℃に予熱して槽型反応器に連続的に供給し、一方、ラウロイルパーオキサイド0.3部をメチルメタクリレート単量体10部に溶解してなる20℃の重合開始剤溶液を該反応器に連続的に供給し、反応混合物の槽型反応器における平均滞留時間を140秒に維持して重合を行ない、次いで得られる反応混合物を管型反応器を通過させてシロップ中の重合体に関する限り反応を完結させた。各反応器の温度は150℃に、圧力は6.0気圧にそれぞれ維持した。このとき槽型反応器における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の1/40倍量であつた。管型反応器を出たシロップ中における単量体の重合転化率は22.3%、25℃における粘度は18.4ポイズであり良好な作業性を有していた。また残留開始剤濃度は0.1ppm以下であり、60℃において3時間静置加熱しても重合転化率および粘度には全く変化が認められなかつた。またシロップ中の分散粒子の平均粒径は2.5μであり、シロップを長時間静置しても安定で分散状態には全く変化が認められなかつた。なおポリスチレンゲルを充填剤とし、テトラヒドロフランを溶離液とするゲル浸透クロマトグラフィーにより得られる重合度分布曲線から推算した連続相を形成する樹脂状重合体成分の数平均重合度は550、重量平均重合度は1250であり、従つて重合度分布の多分散度は2.28と極めて小さい値であつた。

このシロップに重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリル0.07%を溶解して重合性液状組成物となし、減圧下に脱気した後、公知の連続重合装置を使用して重合を完結させて樹脂板を製造した。幅500mm、厚さ0.6mmの鏡面仕上げしたステンレススチールバンドを用い、水平距離10000mmの重合帯域のうち最初の6740mmが85℃の温水で加熱する加熱重合区域、次の2170mmが120℃の熱風で加熱する熱処理区域、最後の1090mmが冷風で

冷却できる冷却区域であつた。板厚3mmの樹脂板が得られるよう上下バンド間隔を調節し、上記の重合性組成物を該バンド間に連続的に供給し、該組成物が加熱重合区域を18分間で通過するようバンド移動速度374mm/分で該バンドを駆動させた。この製品の還元粘度は2.1dl/g、残留単量体含有率は0.9%であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも観察されず良好な外観を有していた。この樹脂板の熱変形温度は104℃、アイソット衝撃値は8.8kg-cm/cmであり、1000時間の加速曝露試験後も外観上の変化は認められず、衝撃値の保持率も90%以上の高値であつた。

実施例 2

実施例1の二段式連続反応装置を用いた。ポリブタジエンゴム3部をメチルメタクリレート76部、スチレン14部からなる単量体混合物に溶解してなる原料液と、ベンゾイルパーオキサイド0.1部をメチルメタクリレート10部に溶解してなる開始剤溶液とを槽型反応器に連続的に供給し、該反応器における平均滞留時間を180秒とし、両反応器の温度は160℃、圧力は6気圧に維持して重合を行なわせて、重合転化率が26.4%で、25℃における粘度が9.0ポイズのシロップを得た。このとき槽型反応器における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の1/26倍量であつた。また最終シロップ中の残留開始剤濃度は0.1ppm以下であり、分散粒子の平均粒径は0.5μであつた。

このシロップにアゾビスイソブチロニトリル0.3%を溶解して重合性液状組成物となし、減圧下に脱気した後、板厚3mmの樹脂板が得られるような間隔を保持してガasketでシールされた二枚のガラス板の間の空間に注入して、65℃で4時間加熱して重合させ次いで120℃で2時間加熱して重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は2.7dl/gで、残留単量体含有率は0.4%であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも観察されず、美麗な外観を有していた。この樹脂板のASTM D-672に準拠して測定した全光線透過率は92%で、拡散率は1.5%であり極めてすぐれた透明性を有しており、熱変形温度は107℃、アイソット衝撃値は5.9kg-cm/cmであつた。また1000時間の加速曝露試験後も透明性その他外観上の変化は認められず、衝撃値の保持率も90%以上の高値を有していた。

参考例 1

実施例 1 と同様にしてシロップを製造した。このシロップ 100 部にメチルアクリレート 3 部、ラウロイルパーオキサイド 0.3 部、ラウリルメルカプタン 0.3 部を溶解して重合性液状組成物となし、水 150 部に懸濁安定剤として部分けん化ポリビニルアルコール（日本合成化学製ゴーセノール RCM-14 ）0.1 部を溶解してなる水性媒体と共に攪拌機付き槽型反応器に仕込み、攪拌して懸濁分散させた後、窒素雰囲気下で内温 90°C になるよう加熱して 2 時間攪拌重合させ、更に内温 110°C で 30 分間熱処理して重合を完結させた。水洗、乾燥して得られたビーズ状重合体の還元粘度は 0.65 dl/g で、残留単量体含有率は 0.4% であり、JIS K-7210 に準拠して 210°C にて測定したメルトインデックスは $3.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。また、このビーズ状重合体を 210°C に加熱し圧縮成形して得た樹脂板の熱変形温度は 102°C 、アイゾット衝撃値は 6.5 kg-cm/cm であった。

実施例 3

実施例 1 の前段の攪拌槽型反応器のみからなる一段式連続反応装置を使用した。ポリブタジエン 5 部、メチルメタクリレート 100 部とアゾビスジメチルバレロニトリル 0.01 部を該反応器に連続的に供給し、反応混合物の平均滞留時間を 220 秒、反応温度を 160°C 、圧力を 6 気圧に維持して重合を行なった。得られたシロップの重合転化率は 10.6% 、 25°C における粘度は 12.4 ポイズ、残留開始剤濃度は 0.2 ppm であり、分散粒子の平均粒径は 0.3μ であった。また、このとき該反応器における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の $1/320$ 倍量であった。

比較例 1

実施例 1 の二段式連続反応装置を使用した。ラウロイルパーオキサイド 1.2 部を用いるほかは実施例 1 と同量のゴム状重合体および単量体を、槽型反応器における平均滞留時間が 15 分となるよう連続的に供給し、反応器の圧力は常圧、温度は 85°C を目標とした。このとき槽型反応器における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の約 $3/4$ 倍量となる条件であった。反応開始 1 時間後に重合転化率約 20% 、 25°C における粘度約 3 ポイズのシロップを得るに到ったが、反応温度を一定に維持することが極めて困難であり、そのまま急上昇し、重合

反応が暴走して内容物は固化し、反応を続行することが不可能であった。

比較例 2

還流冷却器の付いた攪拌槽型反応器にポリブタジエン 5 部、メチルメタクリレート 100 部からなる原料液を仕込み 85°C に加熱したのち、アゾビスジメチルバレロニトリル 0.07 部を加えた。直ちに重合熱による温度上昇が見られ 2 分後に沸点に達し、 $100 \sim 102^{\circ}\text{C}$ において 8 分間保持したのち、ジャケットに冷水を通して冷却して、重合転化率が 17.3% で、 25°C における粘度が 15.1 ポイズのシロップを得た。このシロップにはゴム状重合体相は不規則な層状に分散しており、静置により次第に二相分離する性状のものであった。得られたシロップにアゾビスジメチルバレロニトリル 0.07% を添加し熱水重合区間を 25 分間で通過させるほかは実施例 1 と同様にして連続重合して樹脂板を得た。この製品の外観は白い色むらが認められ、アイゾット衝撃値も 2.1 kg-cm/cm と低い値であり、さらに室温で 1 カ月間放置することによりゴム状重合体と樹脂状重合体の境界面に剥離が生じて白化として観測されるなど商品価値の乏しいものであった。

実施例 4

実施例 1 の二段式連続反応装置を使用した。エチレン/酢酸ビニル共重合体（住友化学工業製エバテート ER5011 ）10 部、メチルメタクリレート 100 部およびベンゾイルパーオキサイド 0.1 部を槽型反応器に連続的に供給し、該反応器における平均滞留時間を 130 秒とし、温度 160°C 、圧力 6 気圧に維持して重合を行なわせて、重合転化率が 24.0% で、 25°C における粘度が 30.7 ポイズのシロップを得た。このとき槽型反応器における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の $1/22$ 倍量であった。また最終シロップ中の残留開始剤濃度は 0.1 ppm 以下であり、分散粒子の平均粒径は 3.5μ であった。このシロップにラウロイルパーオキサイド 0.2% を溶解して重合性液状組成物となし、実施例 1 の連続重合装置を使用し実施例 1 と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は 2.4 dl/g 、残留単量体含有率は 0.7% であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも観察されず良好な外観を有していた。この樹脂板の熱変形温度は 101°C 、アイゾット衝撃値は 7.2 kg-cm/cm

23

24

cmであり、1000時間の加速曝露試験後も外観上おた。
よび衝撃値のいずれにも変化が認められなかつ